

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-291422

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

F01N 3/20

F01N 3/08

F01N 3/18

F01N 3/24

F01N 3/28

F02D 9/04

F02D 41/04

F02D 41/14

(21)Application number : 11-099474

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 06.04.1999

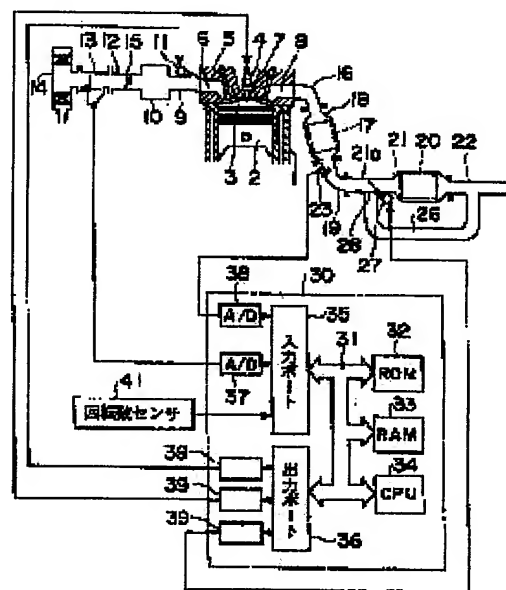
(72)Inventor : TOSHIOKA TOSHISUKE
HIROTA SHINYA

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent SOx intoxication in a NOx catalyst.

SOLUTION: A NOx catalyst 20 and a bypass pipe 26 bypassing the NOx catalyst 20 are provided downstream from an SOx absorbent 17, and an exhaust gas selector valve 28 switching the flow of exhaust gas at a leading end of the bypass pipe 26. Recovery process is applied to the SOx absorbent 17 before SOx releasing process is applied to the NOx catalyst 20. The exhaust gas selector valve 28 is controlled, such that the exhaust gas is prevented from flowing through the NOx catalyst 20 by conducting the exhaust gas through the bypass pipe 26 during the recovery process of the SOx absorbent 17, and the exhaust gas is prevented from flowing through the bypass pipe 26, by conducting the exhaust gas through the NOx catalyst 20 during the SOx releasing process of the NOx catalyst 20.



(11)特許出願公開番号

特開2000-291422

(P2000-291422A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコート* (参考)

F 0 1 N 3/20

F 0 1 N 3/20

B 3 G 0 6 5

3/08

3/08

E 3 G 0 9 1

3/18

3/18

A 3 G 3 0 1

3/24

3/24

F

R

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-99474

(22) 出願日

平成11年4月6日(1999.4.6)

(71)出題人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市卜ヨタ町1番地

(72) 発明者 利岡 俊祐

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 広田 信也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100089244

弁理士 遠山 勉 (外3名)

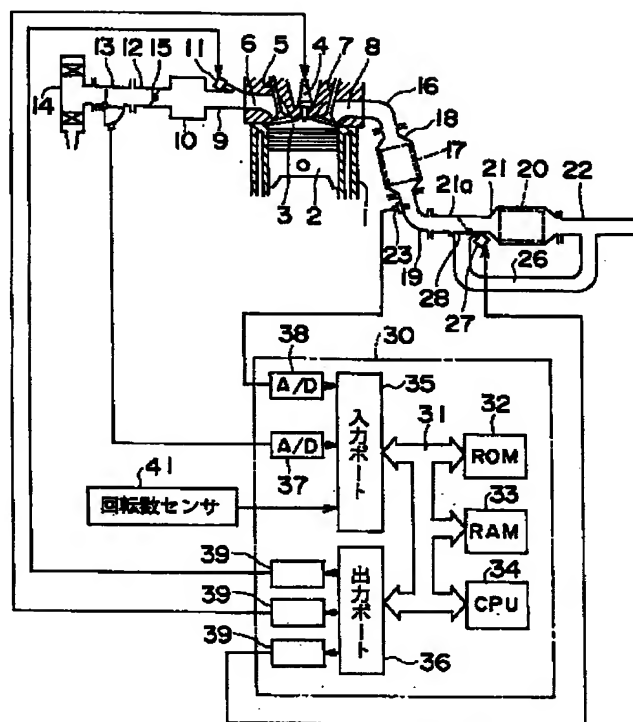
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 NO_x 触媒の SO_x 被毒を防止する。

【解決手段】 SO_x吸収剤 17 の下流に、NO_x触媒 20 と、この NO_x触媒 20 を迂回するバイパス管 26 を設け、バイパス管 26 の始端部には、排気ガスの流れを切り替えるための排気切替弁 28 を設ける。NO_x触媒 20 に対して SO_x放出処理を行う場合には、その前に SO_x吸収剤 17 に対して再生処理を行う。SO_x吸収剤 17 の再生処理時には排気ガスをバイパス管 26 に導き、NO_x触媒 20 に排気ガスが流れないようにし、NO_x触媒 20 の SO_x放出処理時には排気ガスを NO_x触媒 20 に導き、バイパス管 26 に排気ガスが流れないように、排気切替弁 28 を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときに SO_x を吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収した SO_x を放出する SO_x 吸収剤と、(ロ) 前記 SO_x 吸収剤よりも下流の前記排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときに NO_x を吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤と、(ハ) 前記 SO_x 吸収剤と前記 NO_x 吸収剤との間の前記排気通路から分岐して前記 NO_x 吸収剤を迂回して排気ガスを流すバイパス通路と、(ニ) 前記 SO_x 吸収剤から流出した排気ガスを前記 NO_x 吸収剤とバイパス通路のいずれに流すか選択的に切り替える排気経路切替手段と、(ホ) 前記 SO_x 吸収剤から SO_x を放出すべき再生処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御するとともに、 SO_x 吸収剤から流出した排気ガスを前記バイパス通路に導くように前記排気経路切替手段を制御する SO_x 吸収剤再生手段と、(ヘ) 前記 NO_x 吸収剤に吸収された SO_x を該 NO_x 吸収剤から放出すべき SO_x 放出処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御するとともに、前記 SO_x 吸収剤から流出した排気ガスを該 NO_x 吸収剤に導くように前記排気経路切替手段を制御する NO_x 吸収剤 SO_x 放出手段と、を備え、前記 NO_x 吸収剤 SO_x 放出手段による NO_x 吸収剤からの SO_x 放出処理は、前記 SO_x 吸収剤再生手段による SO_x 吸収剤の再生処理終了後に実行されることを特徴とする内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】 (イ) 希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときに SO_x を吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収した SO_x を放出する第 1 の SO_x 吸収剤と、(ロ) 前記第 1 の SO_x 吸収剤よりも下流の前記排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときに NO_x を吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤と、(ハ) 前記第 1 の SO_x 吸収剤と前記 NO_x 吸収剤との間の前記排気通路から分岐して前記 NO_x 吸収剤を迂回して排気ガスを流すバイパス通路と、(ニ) 前記第 1 の SO_x 吸収剤から流出した排気ガスを前記 NO_x 吸収剤とバイパス通路のいずれに流すか選択的に切り替える排気経路切替手段と、(ホ) 前記排気経路切替手段の下流であって前記 NO_x 吸収剤の上流に配置され、排気ガスの空燃比がリーンのとときに SO_x を吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低くなっても吸収した SO_x を放出しにくい第 2 の SO_x 吸収剤と、(ヘ) 前記第 1 の SO_x 吸収剤から SO_x を放出すべき再生処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御するとともに、前記第 1 の SO_x 吸収剤から流出した排気ガスを前記バイ

パス通路に導くように前記排気経路切替手段を制御する SO_x 吸収剤再生手段と、を備えたことを特徴とする内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希薄燃焼可能な内燃機関より排出される排気ガスから窒素酸化物 (NO_x) を浄化することができる排気浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】希薄燃焼可能な内燃機関より排出される排気ガスから NO_x を浄化する排気浄化装置として、吸蔵還元型 NO_x 触媒に代表される NO_x 吸収剤がある。 NO_x 吸収剤は、流入排気ガスの空燃比がリーン（即ち、酸素過剰雰囲気下）のとときに NO_x を吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下したときに吸収した NO_x を放出するものであり、この NO_x 吸収剤の一種である吸蔵還元型 NO_x 触媒は、流入排気ガスの空燃比がリーン（即ち、酸素過剰雰囲気下）のとときに NO_x を吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下したときに吸収した NO_x を放出し N_2 に還元する触媒である。

【0003】この吸蔵還元型 NO_x 触媒（以下、単に触媒あるいは NO_x 触媒ということもある）を希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置すると、リーン空燃比の排気ガスが流れたときには排気ガス中の NO_x が触媒に吸収され、ストイキ（理論空燃比）あるいはリッチ空燃比の排気ガスが流れたときに触媒に吸収されていた NO_x が NO_2 として放出され、さらに排気ガス中の HC や CO などの還元成分によって N_2 に還元され、即ち NO_x が浄化される。

【0004】ところで、一般に、内燃機関の燃料には硫黄分が含まれており、内燃機関で燃料を燃焼すると、燃料中の硫黄分が燃焼して SO_2 や SO_3 などの硫黄酸化物 (SO_x) が発生する。前記吸蔵還元型 NO_x 触媒は、 NO_x の吸収作用を行うのと同じメカニズムで排気ガス中の SO_x の吸収を行うので、内燃機関の排気通路にこの NO_x 触媒を配置すると、この NO_x 触媒には NO_x のみならず SO_x も吸収される。

【0005】ところが、前記 NO_x 触媒に吸収された SO_x は時間経過とともに安定な硫酸塩を形成するため、前記 NO_x 触媒から NO_x の放出・還元を行うのと同じ条件下では、分解、放出されにくく触媒内に蓄積され易い傾向がある。 NO_x 触媒内の SO_x 蓄積量が増大すると、触媒の NO_x 吸収容量が減少して排気ガス中の NO_x の除去を十分に行うことができなくなり NO_x 浄化効率が低下する。これが所謂 SO_x 被毒である。

【0006】そこで、吸蔵還元型 NO_x 触媒の NO_x 浄化能を長期に亘って高く維持するために、 NO_x 触媒よりも上流に、排気ガス中の SO_x を主に吸収する SO_x 吸収剤を配置し、 NO_x 触媒に SO_x が流れ込まないようにし

てSO_x被毒の防止を図った排気浄化装置が開発されている。

【0007】前記SO_x吸収剤は、流入ガスの空燃比がリーン有的时候にSO_xを吸収し、流入ガスの空燃比が理論空燃比またはリッチ有的时候に吸収したSO_xをSO₂として放出するものであるが、このSO_x吸収剤のSO_x吸収容量にも限りがあるため、SO_x吸収剤がSO_xで飽和する前にSO_x吸収剤からSO_xを放出させる処理、即ち再生処理を実行する必要がある。

【0008】SO_x吸収剤の再生処理技術については、例えば特許番号第2605580号の特許公報に開示されている。この公報によれば、SO_x吸収剤に吸収されたSO_xを放出させるには、流入排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比にする必要があり、また、SO_x吸収剤の温度が高い方がSO_xが放出され易いとされている。

【0009】さらに、この公報に開示された再生処理技術では、SO_x吸収剤からSO_xを放出させたときに、放出されたSO_xが下流に配置されているNO_x触媒に吸収されるのを防止するために、SO_x吸収剤とNO_x触媒とを接続する排気管から分岐してNO_x触媒を迂回するバイパス通路を設けるとともに、排気ガスをNO_x触媒とバイパス通路のいずれに流すか選択的に切り替える排気切替弁を設け、SO_x吸収剤からSO_xを放出させる再生処理実行中は排気切替弁により排気ガスをバイパス通路に流れるようにしてNO_x触媒には流れないようにし、再生処理を実行していない時には排気切替弁により排気ガスをNO_x触媒に流れるようにしてバイパス通路には流れないようにしている。このようにすると、再生処理実行中においては、SO_x吸収剤から放出されたSO_xがNO_x触媒に流れ込まなくなるので、NO_x触媒がSO_x被毒するのを阻止することができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記公報に開示された再生処理技術によれば、前述したように、SO_x吸収剤を再生処理する時には、排気ガスがバイパス通路には流れるが、NO_x触媒には流れないように、排気切替弁を切り替えている。

【0011】しかしながら、ここで使用されている排気切替弁のシール性は不完全であり、NO_x触媒側を閉鎖するように弁体が位置しても排気ガスがNO_x触媒側に若干漏れていた。ちなみに、現在使用されている排気切替弁の漏れの程度は1～10%程度である。

【0012】このように、SO_x吸収剤の再生処理時に排気切替弁から漏れた排気ガスがNO_x触媒に流れると、この排気ガスはSO_x吸収剤の再生排気でありSO₂濃度が高いため、流入するガス流量が微少とはいえ、NO_x触媒がSO_x被毒してしまう。

【0013】また、SO_x吸収剤は高温の排気ガスに晒されるため経時的に熱劣化が生じ、この熱劣化が進行す

るとストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスが短時間流れた時にもSO_x吸収剤からSO_xが脱離し易くなるという現象がある。そのため、SO_x吸収剤の熱劣化がかなり進行すると、SO_x吸収剤の非再生処理時で排気ガスをNO_x触媒に流している時であって、NO_x触媒からNO_xを放出・還元するために理論空燃比またはリッチ空燃比の排気ガスを流した時に、SO_x吸収剤からSO_xが脱離し、それがNO_x触媒に流れ込んでNO_x触媒をSO_x被毒させる場合がある。

【0014】このように、SO_x吸収剤とバイパス通路を備えた排気浄化システムにおいても、NO_x触媒のNO_x浄化能を長期に亘って高く維持するためには、SO_x吸収剤下流のNO_x触媒に対してSO_x放出処理を行う必要が生じている。NO_x触媒からSO_xを放出するには、SO_x吸収剤の再生処理と同様にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスをNO_x触媒に流すことによって行うが、このようにNO_x触媒に対してSO_x放出処理を行った場合に、ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスはNO_x触媒に流入する前にSO_x吸収剤を通るので、その際にSO_x吸収剤に吸収されているSO_xが脱離し、そのSO_xがNO_x触媒に流入して、NO_x触媒をSO_xで再被毒する虞れがある。

【0015】本発明はこのような従来の技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、NO_x吸収剤のSO_x被毒を防止することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。

(1) 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置は、

(イ) 希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにSO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xを放出するSO_x吸収剤と、(ロ) 前記SO_x吸収剤よりも下流の前記排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにNO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したNO_xを放出するNO_x吸収剤と、(ハ) 前記SO_x吸収剤と前記NO_x吸収剤との間の前記排気通路から分岐して前記NO_x吸収剤を迂回して排気ガスを流すバイパス通路と、(ニ) 前記SO_x吸収剤から流出した排気ガスを前記NO_x吸収剤とバイパス通路のいずれに流すか選択的に切り替える排気経路切替手段と、(ホ) 前記SO_x吸収剤からSO_xを放出すべき再生処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御するとともに、SO_x吸収剤から流出した排気ガスを前記バイパス通路に導くように前記排気経路切替手段を制御するSO_x吸収剤再生手段と、(ヘ) 前記NO_x吸収剤に吸収されたSO_xを該NO_x吸収剤から放出すべきSO_x放出処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御する

とともに、前記SOx吸収剤から流出した排気ガスを該NOx吸収剤に導くように前記排気経路切替手段を制御するNOx吸収剤SOx放出手段と、を備え、前記NOx吸収剤SOx放出手段によるNOx吸収剤からのSOx放出処理は、前記SOx吸収剤再生手段によるSOx吸収剤の再生処理終了後に実行されることを特徴とする。

【0017】前記(1)に記載の内燃機関の排気浄化装置においては、NOx吸収剤の上流にSOx吸収剤が配置されており、また、SOx吸収剤を再生処理するときには再生排気をバイパス通路に流し、NOx吸収剤には流れないようにしているので、本来ならばNOx吸収剤にはSOxが流入しないはずである。しかしながら、排気経路切替手段からの排気ガスの漏洩等の理由により、NOx吸収剤にSOxが流入し、NOx触媒にSOxが吸収される。

【0018】そこで、NOx吸収剤に吸収されたSOxの量が増大するとNOx浄化能が低下するので、所定の時期にNOx吸収剤SOx放出手段がNOx吸収剤に対してSOx放出処理を実行する。NOx吸収剤に対するSOx放出処理はSOx吸収剤の再生処理を終了した後に実行されるので、NOx吸収剤に対するSOx放出処理のときに理論空燃比またはリッチ空燃比に制御された排気ガスがSOx吸収剤に流入しても、SOx吸収剤からSOxが放出されることがなく、NOx吸収剤がSOx被毒することがない。そして、ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスがNOx吸収剤に流入することにより、NOx吸収剤からSOxが放出される。

【0019】(2) また、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置は、(イ)希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときにSOxを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSOxを放出する第1のSOx吸収剤と、(ロ)前記第1のSOx吸収剤よりも下流の前記排気通路に配置され、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときにNOxを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したNOxを放出するNOx吸収剤と、(ハ)前記第1のSOx吸収剤と前記NOx吸収剤との間の前記排気通路から分岐して前記NOx吸収剤を迂回して排気ガスを流すバイパス通路と、(ニ)前記第1のSOx吸収剤から流出した排気ガスを前記NOx吸収剤とバイパス通路のいずれに流すか選択的に切り替える排気経路切替手段と、(ホ)前記排気経路切替手段の下流であって前記NOx吸収剤の上流に配置され、排気ガスの空燃比がリーンのとときにSOxを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低くなくても吸収したSOxを放出しにくい第2のSOx吸収剤と、(ヘ)前記第1のSOx吸収剤からSOxを放出すべき再生処理時に、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比に制御するとともに、前記第1のSOx吸収剤から流出した排気ガスを前記バイパス通路に導くように前記排気経路切替手段を制御する

SOx吸収剤再生手段と、を備えたことを特徴とする。

【0020】前記(2)に記載の内燃機関の排気浄化装置においては、NOx吸収剤の上流に第1のSOx吸収剤が配置されており、また、第1のSOx吸収剤を再生処理するときには再生排気をバイパス通路に流し、NOx吸収剤には流れないようにしているので、本来ならばNOx吸収剤にはSOxが流入しないはずである。しかしながら、排気経路切替手段からの排気ガスの漏洩等の理由により、SOxを含む排気ガスが第1のSOx吸収剤からNOx吸収剤に向かって流れることがある。しかしながら、この排気浄化装置においては、NOx吸収剤の上流に設けられた第2のSOx吸収剤がこれらSOxを吸収するので、NOx吸収剤にはSOxが流れ込まない。その結果、NOx吸収剤のSOx被毒を確実に防止することができる。

【0021】前記(1)または(2)に記載の本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、希薄燃焼可能な内燃機関としては、筒内直接噴射式のリーンバーンガソリンエンジンやディーゼルエンジンを例示することができる。リーンバーンガソリンエンジンの場合には、排気ガスの空燃比制御は燃焼室に供給される混合気の実燃比制御により実現可能である。ディーゼルエンジンの場合の排気ガスの空燃比制御は、吸気行程または膨張行程または排気行程で燃料を噴射する所謂副噴射を行うか、あるいは、SOx吸収剤や第1のSOx吸収剤よりも上流の排気通路内に還元剤を供給することにより実現可能である。ここで、排気ガスの空燃比とは、機関吸気通路及びSOx吸収剤、第1のSOx吸収剤、あるいはNOx吸収剤よりも上流での排気通路内に供給された空気及び燃料(炭化水素)の比をいう。

【0022】前記(1)または(2)に記載の本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、NOx吸収剤としては、吸蔵還元型NOx触媒を例示することができる。吸蔵還元型NOx触媒は、流入する排気ガスの空燃比がリーンのとときにNOxを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出し、N₂に還元する触媒である。この吸蔵還元型NOx触媒は、例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されてなるものを例示することができる。

【0023】前記(1)または(2)に記載の本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、前記排気経路切替手段は、バイパス通路の分岐部に設けた単一の切替弁で構成することもできるし、あるいは、分岐部よりもNOx吸収剤に近い位置にある排気通路に第1の開閉弁を設けバイパス通路に第2の開閉弁を設けて一方の開閉弁

が開くと他方の開閉弁が閉じるように制御して構成することもできる。

【0024】前記(1)に記載の本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、SOx吸収剤は、吸蔵還元型NOx触媒で構成することもできるし、吸蔵剤を有しない触媒(例えば、アルミナだけからなる触媒)で構成することもできる。

【0025】前記(2)に記載の本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、第1のSOx吸収剤は吸蔵還元型NOx触媒で構成することができる。また、第2のSOx吸収剤は、吸蔵剤のSOx吸蔵力が強くSOx吸蔵量の多いものが好ましく、さらに、SOxの放出性を抑制するために、Ptなどの貴金属の担持量を低下させたり、この貴金属の分散性を低下させたり、貴金属の代わりに卑金属を用いたものなどが、より好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の実施の形態を図1から図10の図面に基いて説明する。

【0027】〔第1の実施の形態〕図1は本発明を希薄燃焼可能な車両用ガソリンエンジンに適用した場合の概略構成を示す図である。この図において、符号1は機関本体、符号2はピストン、符号3は燃焼室、符号4は点火栓、符号5は吸気弁、符号6は吸気ポート、符号7は排気弁、符号8は排気ポートを夫々示す。

【0028】吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取り付けられている。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアフロメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置されている。

【0029】一方、排気ポート8は排気マニホールド16を介してSOx吸収剤17を内蔵したケーシング18に連結され、ケーシング18の出口部は排気管19を介して吸蔵還元型NOx触媒(NOx吸収剤)20を内蔵したケーシング21に連結され、ケーシング21は排気管22を介して図示しないマフラーに接続されている。以下、この吸蔵還元型NOx触媒20をNOx触媒20と称す。SOx吸収剤17、NOx触媒20については後で詳述する。

【0030】ケーシング21の入口管部21aと排気管22は、NOx触媒20を迂回するバイパス通路26によって連結されている。バイパス管26の分岐部であるケーシング21の入口部21aには、アクチュエータ27によって弁体が作動される排気切替弁(排気流れ切替手段)28が設けられている。この排気切替弁28はアクチュエータ27によって、図1の実線で示されるようにバイパス管26の入口部を閉鎖し且つNOx触媒20への入口部を全開にするバイパス開位置と、図1の破

線で示されるようにNOx触媒20への入口部を閉鎖し且つバイパス管26の入口部を全開にするバイパス開位置のいずれか一方の位置を選択して作動せしめられる。

【0031】エンジンコントロール用の電子制御ユニット(ECU)30はデジタルコンピュータからなり、双方向バス31によって相互に接続されたROM(リードオンリメモリ)32、RAM(ランダムアクセスメモリ)33、CPU(セントラルプロセッサユニット)34、入力ポート35、出力ポート36を具備する。エアフロメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。

【0032】一方、SOx吸収剤17の下流の排気管19内にはSOx吸収剤17を通過した排気ガスの温度に比例した出力電圧を発生する温度センサ23が取り付けられ、この温度センサ23の出力電圧がAD変換器38を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表す出力パルスが発生する回転数センサ41が接続されている。出力ポート36は対応する駆動回路39を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11、アクチュエータ27に接続されている。

【0033】このガソリンエンジンでは、例えば次式に基づいて燃料噴射時間TAUが算出される。

$$TAU = TP \cdot K$$

ここで、TPは基本燃料噴射時間を示しており、Kは補正係数を示している。基本燃料噴射時間TPは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間TPは予め実験により求められ、機関負荷 Q/N (吸入空気量 Q /機関回転数 N)および機関回転数 N の関数として図2に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。補正係数Kは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であって、 $K=1.0$ であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対して $K<1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーン空燃比となり、 $K>1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなり、即ちリッチ空燃比となる。

【0034】この実施の形態のガソリンエンジンでは、機関低中負荷運転領域では補正係数Kの値が1.0よりも小さい値とされてリーン空燃比制御が行われ、機関高負荷運転領域、エンジン始動時の暖機運転時、加速時、及び120km/h以上の定速運転時には補正係数Kの値が1.0とされて理論空燃比制御が行われ、機関全負荷運転領域では補正係数Kの値は1.0よりも大きな値とされてリッチ空燃比制御が行われるように設定してある。

【0035】内燃機関では通常、低中負荷運転される頻

度が最も高く、したがって運転期間中の大部分において補正係数Kの値が1.0よりも小さくされて、リーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【0036】図3は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。この図からわかるように、燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃HC、COの濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素 O_2 の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【0037】ケーシング21内に收容されているNOx触媒20は、例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されてなる。機関吸気通路およびNOx触媒20より上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比をNOx触媒20への流入排気ガスの空燃比と称する（以下、排気空燃比と略称する）と、このNOx触媒20は、排気空燃比がリーンのときにはNOxを吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出するNOxの吸放出作用を行う。

【0038】なお、NOx触媒20より上流の排気通路内に燃料（炭化水素）あるいは空気が供給されない場合には、排気空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、したがってこの場合には、NOx触媒20は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときにはNOxを吸収し、燃焼室3内に供給される混合気の酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出することになる。

【0039】NOx触媒20によるNOxの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明かでない部分もある。しかしながら、この吸放出作用は図4に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次に、このメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが、他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【0040】即ち、流入排気ガスの空燃比がかなりリーンになると流入排気ガスの酸素濃度が大幅に増大し、図4（A）に示されるように酸素 O_2 が O_2^- 又は O^{2-} の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガスに含まれるNOは、白金Ptの表面上で O_2^- 又は O^{2-} と反応し、 NO_2 となる（ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ）。

【0041】次いで、生成された NO_2 の一部は、白金Pt上で酸化されつつNOx触媒20内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、図4（A）に示されるように硝酸イオン NO_3^- の形でNOx触媒20内に拡

散する。このようにしてNOxがNOx触媒20内に吸収される。

【0042】流入排気ガスの酸素濃度が高い限り白金Ptの表面で NO_2 が生成され、NOx触媒20のNOx吸収能力が飽和しない限り、 NO_2 がNOx触媒20内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- が生成される。

【0043】これに対して、流入排気ガスの酸素濃度が低下して NO_2 の生成量が低下すると反応が逆方向（ $NO_3^- \rightarrow NO_2$ ）に進み、NOx触媒20内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 またはNOの形でメイン触媒20から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると、NOx触媒20からNOxが放出されることになる。図3に示されるように、流入排気ガスのリーンの度合いが低くなれば流入排気ガスの酸素濃度が低下し、したがって流入排気ガスのリーンの度合いを低くすればNOx触媒20からNOxが放出されることとなる。

【0044】一方、このとき、燃焼室3内に供給される混合気がストイキまたはリッチにされて排気空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になると、図3に示されるように機関からは多量の未燃HC、COが排出され、これら未燃HC、COは、白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} と反応して酸化せしめられる。

【0045】また、排気空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になると流入排気ガスの酸素濃度が極度に低下するためにNOx触媒20から NO_2 またはNOが放出され、この NO_2 またはNOは、図4（B）に示されるように未燃HC、COと反応して還元せしめられて N_2 となる。

【0046】即ち、流入排気ガス中のHC、COは、まず白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} とただちに反応して酸化せしめられ、次いで白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} が消費されてもまだHC、COが残っていれば、このHC、COによってNOx触媒から放出されたNOxおよびエンジンから排出されたNOxが N_2 に還元せしめられる。

【0047】このようにして白金Ptの表面上に NO_2 またはNOが存在しなくなると、NOx触媒20から次から次へと NO_2 またはNOが放出され、さらに N_2 に還元せしめられる。したがって、排気空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比にすると短時間の内にNOx触媒20からNOxが放出されることになる。

【0048】このように、排気空燃比がリーンになるとNOxがNOx触媒20に吸収され、排気空燃比を理論空燃比あるいはリッチ空燃比にするとNOxがNOx触媒20から短時間のうちに放出され、 N_2 に還元される。したがって、大気中へのNOxの排出を阻止することができる。

【0049】ところで、この実施の形態では前述したように、全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチ空燃比とされ、また高負荷運転時、エンジン始

動時の暖機運転時、加速時、及び120km/h以上の定速運転時には混合気が理論空燃比とされ、低中負荷運転時には混合気がリーン空燃比とされるので、低中負荷運転時に排気ガス中のNOxがNOx触媒20に吸収され、全負荷運転時及び高負荷運転時にNOx触媒20からNOxが放出され還元されることになる。しかしながら、全負荷運転あるいは高負荷運転の頻度が少なく、低中負荷運転の頻度が多くその運転時間が長ければ、NOxの放出・還元が間に合わなくなり、NOx触媒20のNOxの吸収能力が飽和してNOxを吸収できなくなってしまう。

【0050】そこで、この実施の形態では、リーン混合気の燃焼が行われている場合、即ち中低負荷運転を行っているときには、比較的短い周期でスパイク的（短時間）にストイキまたはリッチ混合気の燃焼が行われるように混合気空燃比を制御し、短周期的にNOxの放出・還元を行っている。このようにNOxの吸放出のために、排気空燃比（この実施の形態では混合気空燃比）が比較的短い周期で「リーン」と「スパイク的な理論空燃比またはリッチ空燃比」を交互に繰り返されるように制御することを、以下の説明ではリーン・リッチスパイク制御と称す。尚、この出願においては、リーン・リッチスパイク制御はリーン空燃比制御に含まれるものとする。

【0051】一方、燃料には硫黄（S）が含まれており、燃料中の硫黄が燃焼するとSO₂やSO₃などの硫黄酸化物（SOx）が発生し、NOx触媒20は排気ガス中のこれらSOxも吸収する。NOx触媒20のSOx吸収メカニズムはNOx吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、NOxの吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように、排気空燃比がリーンのときには、酸素O₂がO₂⁻又はO₂²⁻の形でNOx触媒20の白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中のSOx（例えばSO₂）は白金Ptの表面上で酸化されてSO₃となる。

【0052】その後、生成されたSO₃は、白金Ptの表面で更に酸化されながらNOx触媒20内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合し、硫酸イオンSO₄²⁻の形でNOx触媒20内に拡散し硫酸塩BaSO₄を生成する。この硫酸塩BaSO₄は安定していて分解しずらく、前述したリーン・リッチスパイク制御におけるリッチスパイクにより流入排気ガスの空燃比を短時間だけ理論空燃比またはリッチ空燃比にしても分解されずにNOx触媒20内に残ってしまう。したがって、時間経過に伴いNOx触媒20内のBaSO₄の生成量が増大するとNOx触媒20の吸収に関与できるBaOの量が減少してNOxの吸収能力が低下してしまう。これが即ちSOx被毒である。

【0053】そこで、この排気浄化装置ではNOx触媒

20にSOxが流入しないように、流入する排気ガスの空燃比がリーン空燃比のときにSOxを吸収し流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になって酸素濃度が低下すると吸収したSOxを放出するSOx吸収剤17を、NOx触媒20よりも上流に配置しているのである。このSOx吸収剤17は、SOx吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がリーン空燃比のときにはSOxと共にNOxも吸収するが、流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になって酸素濃度が低下すると、吸収したSOxばかりでなくNOxも放出する。SOx吸収剤17は、吸蔵還元型NOx触媒や、吸蔵剤を有しない触媒（例えば、アルミナだけからなる触媒）で構成することができる。

【0054】このSOx吸収剤17をNOx触媒20の上流に配置すると、SOx吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がリーンになると排気ガス中のSOxがSOx吸収剤17に吸収され、したがって、下流のNOx触媒20にはSOxが流れ込まなくなり、NOx触媒20では排気ガス中のNOxのみが吸収されることになる。

【0055】一方、前述したようにSOx吸収剤17に吸収されたSOxは硫酸イオンSO₄²⁻の形でSOx吸収剤17に拡散しているか、あるいは不安定な状態で硫酸塩BaSO₄となっている。したがって、SOx吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になって酸素濃度が低下すると、SOx吸収剤17に吸収されているSOxがSOx吸収剤17から容易に放出されることになる。

【0056】ところで、本出願人の研究により、SOx吸収剤17の吸放出作用に関して次のことがわかった。SOx吸収剤17に吸収されているSOx量が少ないときには、SOx吸収剤17のSOx吸着力が強いため、SOx吸収剤17にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを短時間（例えば5秒以下）流したのではSOx吸収剤17からSOxは放出されない。これについては、本出願人は、SOx吸収剤17に吸収されているSOx量が少ないときに、NOx触媒20からNOxを放出させるために行うリーン・リッチスパイク制御のときのリッチスパイクの継続時間ではSOx吸収剤17からSOxが放出されないことを確認している。ただし、SOx吸収剤17に吸収されているSOx量が少ないときであっても、SOx吸収剤17にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを長時間流した場合には、SOx吸収剤17からSOxが放出される。

【0057】しかしながら、SOx吸収剤17に吸収されているSOx量が増えたときには、SOx吸収剤17のSOx吸着力が弱くなるため、SOx吸収剤17にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを短時間流した場合にもSOx吸収剤17からSOxが漏れ出て、下流のNOx触媒20を被毒する虞れがある。

【0058】そこで、この実施の形態では、エンジンの

運転状態の履歴から SOx 吸収剤 17 に吸収された SOx 量を推定し、その推定 SOx 吸収量が所定量に達した時を SOx 吸収剤 17 の再生時期と判断して、SOx 吸収剤 17 から SOx を放出させる再生処理を実行する。SOx 吸収剤 17 の再生処理を実行するに際し、ECU 30 は、機関回転数 N と機関負荷 Q/N からその時の機関運転状態を判断し、また、温度センサ 23 で検出したその時の排気ガス温度を SOx 吸収剤 17 の温度として代用し、機関運転状態と SOx 吸収剤 17 の温度に基づき燃費悪化が少なく最も効率的に SOx を放出できるストイキまたはリッチ条件および処理時間を選定し、選定した空燃比条件の排気ガスを選定した処理時間だけ SOx 吸収剤 17 に流すことにより実行する。

【0059】また、SOx 吸収剤 17 から SOx を放出させるには、SOx 吸収剤 17 の温度を所定温度（例えば、550°C）以上の高温にする必要があることがわかっており、ECU 30 は、SOx 吸収剤 17 の再生処理実行中、適宜の手段によって排気ガス温度の温度制御を行い、SOx 吸収剤 17 の温度を前記所定温度（以下、これを SOx 放出温度という）以上に制御する。

【0060】SOx 吸収剤 17 を再生すると、SOx 吸収剤 17 から流出した排気ガス（以下、これを再生排気という）には SOx 吸収剤 17 から放出された多量の SOx が含まれることとなるため、この再生排気が NOx 触媒 20 に流入すると再生排気中の SOx が NOx 触媒 20 に吸収され、NOx 触媒 20 が SOx 被毒してしまい、SOx 吸収剤 17 を設けた意味がなくなってしまう。そこで、この排気浄化装置では、SOx 吸収剤 17 の再生処理時に SOx 吸収剤 17 から放出された SOx が NOx 触媒 20 に吸収されるのを阻止するために、SOx 吸収剤 17 の再生処理時には排気切替弁 28 をバイパス開位置に保持して SOx 吸収剤 17 から流出した再生排気をバイパス管 26 内に導くようにしている。

【0061】このように SOx 吸収剤 17 を再生処理しているときに排気切替弁 28 をバイパス開位置に保持すれば、本来ならば再生排気が NOx 触媒 20 に流入することはないはずであるが、排気切替弁 28 のシール性が完全でないことから、実際には若干の再生排気が排気切替弁 28 から漏洩して NOx 触媒 20 に流れる。そのため、NOx 触媒 20 に再生排気中の SOx が吸収されることとなる。

【0062】また、SOx 吸収剤 17 の非再生処理時には排気切替弁 28 をバイパス閉位置に保持してバイパス管 26 を遮断することにより、リーン・リッチスパイク制御された排気ガスを SOx 吸収剤 17 から NOx 触媒 20 に流す。このとき、排気ガス中の SOx は SOx 吸収剤 17 に吸収されるので、SOx を除去された排気ガスが NOx 触媒 20 に流れて、NOx の吸放出・還元浄化がなされる。

【0063】しかしながら、SOx 吸収剤 17 は排気ガ

スの高温に晒されるため、経時的に熱劣化が生じる。この熱劣化が進むと SOx 吸着力が低下して、リーン・リッチスパイク制御の際のリッチスパイクの排気ガスが流れた時にも SOx 吸収剤 17 から SOx が脱離するようになり、そのように脱離した SOx も NOx 触媒 20 に吸収されることになる。

【0064】したがって、NOx 触媒 20 の上流に SOx 吸収剤 17 を設け、SOx 吸収剤 17 の再生処理時にはその再生排気をバイパス管 26 に流して NOx 触媒 20 に流入しないようにしたとしても、NOx 触媒 20 の SOx 被毒を完全に阻止することは難しい。

【0065】そこで、この排気浄化装置では、NOx 触媒 20 に対しても SOx 放出処理を行うことにより NOx 触媒 20 の NOx 浄化能を長期に亘って高く維持するようにしている。この実施の形態では、NOx 触媒 20 に対する SOx 放出処理実行タイミングは、ECU 30 により、エンジンの運転状態（エンジン回転数、機関負荷、リッチスパイクの頻度等）や燃料の S 濃度及び排気切替弁 28 の排気ガス漏れ量（漏れ率）から、NOx 触媒 20 に吸収された SOx 量を推定して算出し、その SOx 量が予め設定した所定量に達したときとする。尚、NOx 触媒 20 の SOx 放出処理は、NOx 触媒 20 の温度を所定温度以上の高温に保持しながら、ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを所定時間継続して NOx 触媒 20 に流すことにより行う。

【0066】ここで、NOx 触媒 20 に対して SOx 放出処理を行うためにストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを NOx 触媒 20 に流した場合、NOx 触媒 20 の上流に SOx 吸収剤 17 が設けられているので、ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスは NOx 触媒 20 に流入する前に SOx 吸収剤 17 を流れることになる。そのため、SOx 吸収剤 17 に SOx が吸収されている状態で NOx 触媒 20 の SOx 放出処理を行うと、SOx 吸収剤 17 から SOx が放出され、その SOx が NOx 触媒 20 に再被毒し、NOx 触媒 20 の SOx 放出が有効に実行できない虞れがある。

【0067】そこで、この排気浄化装置では、NOx 触媒 20 に対して SOx 放出処理を実行する場合には、その前に SOx 吸収剤 17 に対して再生処理を実行して SOx 吸収剤 17 から SOx を放出してから、NOx 触媒 20 の SOx 放出処理を実行するようにした。このようにすると、NOx 触媒 20 に対する SOx 放出処理のためのストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを流したときに、その排気ガスが SOx 吸収剤 17 を通過しても SOx 吸収剤 17 から SOx が放出されず、SOx 吸収剤 17 を通過したストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスが NOx 触媒 20 に流入して、NOx 触媒 20 から SOx を放出し SO₂ に還元するのに有効に利用されることになる。

【0068】次に、NOx 浄化処理時、SOx 吸収剤 17 の再生処理時、NOx 触媒 20 の SOx 放出処理時におけ

る排気ガスの流れを説明する。

＜NO_x浄化処理＞初めに、NO_x浄化処理時について説明する。この時には、排気ガス中のNO_xをNO_x触媒20で吸放出し還元浄化するために、空燃比のリーン・リッチスパイク制御が実行され、排気切替弁28は図1において実線で示すようにバイパス閉位置に保持される。したがって、このときにはSO_x吸収剤17から流出した排気ガスはNO_x触媒20に流入する。そして、排気ガス中のSO_xはSO_x吸収剤17に吸収され、SO_xを除去された排気ガスがNO_x触媒20に流入し、排気ガス中のNO_xがNO_x触媒20で吸放出されて、還元浄化されることになる。

【0069】＜SO_x吸収剤17の再生処理＞次に、SO_x吸収剤17からSO_xを放出すべきとき、即ちSO_x吸収剤17の再生処理時について説明する。この時には、排気ガスの温度制御が実行されSO_x吸収剤17の温度がSO_x放出温度以上に制御され、空燃比はリーン・リッチスパイク制御から理論空燃比またはリッチ空燃比制御に切り替えられ、同時に排気切替弁28がバイパス閉位置から図1において破線で示すバイパス開位置に切り替えられて保持される。ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスがSO_x吸収剤17に流入するとSO_x吸収剤17からSO_xが放出されるが、このときSO_x吸収剤17から流出した再生排気はバイパス管26内に流入し、NO_x触媒20内には殆ど流入しない。したがって、NO_x触媒20が再生排気中のSO_xによってSO_x被毒することは殆どない。尚、SO_x吸収剤17から放出されたSO_xは、排気ガス中の未燃HC、COによって還元せしめられ、SO₂となって放出される。

【0070】ここで、SO_x吸収剤17の再生処理は、基本的にはSO_x吸収剤17に吸収されたSO_x量が所定量に達したとECU30が判定したときに実行されるが、NO_x触媒20に対してSO_x放出処理を行う必要があるとECU30が判定したときにもNO_x触媒20のSO_x放出処理に先だってSO_x吸収剤17の再生処理が実行される。

【0071】次いで、SO_x吸収剤17の再生処理を停止し再びNO_x浄化処理に戻すべきときには、再生処理のための排気ガス温度制御が停止され、空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比制御からリーン・リッチスパイク制御に切り替えられ、同時に、排気切替弁28がバイパス開位置から図1において実線で示すバイパス閉位置に切り替えられる。

【0072】＜NO_x触媒20のSO_x放出処理＞次に、NO_x触媒20に対するSO_x放出処理時について説明する。この時には、排気ガスの温度制御が実行されてNO_x触媒20の温度が所定温度以上に制御され、空燃比は理論空燃比またはリッチ空燃比に制御され、同時に排気切替弁28が図1において実線で示すバイパス閉位置に保持される。ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスは

SO_x吸収剤17を通過してNO_x触媒20に流れる。その結果、NO_x触媒20に吸収されているSO_xが放出され、放出されたSO_xは排気ガス中の未燃HC、COによって還元せしめられSO₂となって放出される。

【0073】次いで、NO_x触媒20のSO_x放出処理を停止し再びNO_x浄化処理に戻すべきときには、SO_x放出処理のための排気ガス温度制御が停止され、空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比制御からリーン・リッチスパイク制御に切り替えられる。排気ガスの空燃比がリーン・リッチスパイク制御になると、NO_x吸収剤20からのSO_x放出が停止せしめられる。

【0074】次に、図5を参照して、この実施の形態におけるNO_x触媒20に対するSO_x放出処理実行ルーチンを説明する。このルーチンを構成する各ステップからなるフローチャートはECU30のROM32に記憶しており、フローチャートの各ステップにおける処理は総てECU30のCPU34によって実行される。

【0075】＜ステップ101＞まず、ECU30は、ステップ101において、NO_x触媒20にSO_x放出処理が必要か否かを判定する。つまり、ECU30は、前述したようにエンジンの運転状態などからNO_x触媒20に吸収されたSO_x量を推定算出し、そのSO_x量が所定量に達したときにはSO_x放出処理が必要と判定し、達していないときにはSO_x放出処理は必要ないと判定する。

【0076】＜ステップ102＞ステップ101で肯定判定した場合、即ちNO_x触媒20に対してSO_x放出処理を行う必要があると判定した場合には、ECU30は、ステップ102に進み、NO_x触媒20に対するSO_x放出処理に先だって、SO_x吸収剤17の再生処理を実行する。このときには、SO_x吸収剤17に吸収されているSO_x量の多少にかかわらずSO_x吸収剤17の再生処理を実行する。この時には、排気切替弁28がバイパス開位置に保持されるので、SO_x吸収剤17から流出する再生排気はバイパス管26に流れる。尚、図5のフローチャートではSO_x吸収剤17を「ストラップ」と称している。

【0077】＜ステップ103＞次に、ECU30は、ステップ103に進み、SO_x吸収剤17の再生処理が終了したか否かを判定する。ここで、再生処理が終了したか否かの判定方法はSO_x吸収剤17の種類によって異なる。例えば、SO_x吸収剤17が、SO_x吸収はするが吸蔵性能のないもの（換言すれば、吸蔵剤を有しないもの）である場合には、この種のSO_x吸収剤は吸収したSO_x量にかかわらず一定時間再生処理を行うと完全にSO_xが放出されるという特徴があるので、再生処理が所定時間継続して実行されたか否かによって再生終了か否かを判定することができる。また、再生処理の継続時間では再生終了の判定が不可能なSO_x吸収剤の場合には、SO_x吸収剤17のすぐ下流にSO_xセンサを設

け、そのSO_xセンサの検出値に基づいて再生終了時期を判定することができる。ステップ103で否定判定した場合には、ECU30は、ステップ102に戻り、SO_x吸収剤17の再生処理を続行する。

【0078】<ステップ104>ステップ103で肯定判定した場合には、ECU30は、ステップ104に進み、NO_x触媒20のSO_x放出処理を実行する。この時には、排気切替弁28がバイパス開位置からバイパス閉位置に切り替えられて保持され、ストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスはSO_x吸収剤17を通った後にNO_x触媒20に流入する。この場合、SO_x吸収剤17の再生処理を終了した直後であるので、前記排気ガスがSO_x吸収剤17を通過してもSO_x吸収剤17からSO_xが放出されることはない。そして、SO_x吸収剤17を通過したストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスは、NO_x触媒20からSO_xを放出しSO₂に還元するのに有効に利用される。

【0079】<ステップ105>次に、ECU30は、ステップ105に進み、NO_x触媒20のSO_x放出処理が終了したか否かを判定する。尚、この実施の形態では、SO_x放出処理が所定時間継続して実行されたときにSO_x放出処理を終了したと判定する。

【0080】ステップ105で否定判定した場合には、ECU30はステップ104に戻り、NO_x触媒20のSO_x放出処理を続行する。ステップ105で肯定判定した場合には、ECU30はリターンに進み、NO_x浄化処理に戻る。また、ステップ101で否定判定した場合も、ECU30はリターンに進み、NO_x浄化処理に戻る。

【0081】このように、この実施の形態の排気浄化装置によれば、NO_x触媒20のSO_x放出処理を実行する直前にSO_x吸収剤17の再生処理を実行しているので、NO_x触媒20のSO_x放出処理時にSO_x吸収剤17からSO_xが放出されることがなく、したがって、SO_x放出処理時にNO_x触媒20がSO_x被毒するのを防止することができる。また、NO_x触媒20からSO_xを放出して、NO_x浄化能力を回復することができる。

【0082】尚、この第1の実施の形態においては、ECU30による一連の信号処理のうち、ステップ102を実行する部分はSO_x吸収剤再生手段ということができ、ステップ104を実行する部分はNO_x吸収剤SO_x放出手段ということができ、

【0083】〔第2の実施の形態〕次に、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第2の実施の形態を説明する。前述の第1の実施の形態では、SO_xを含む微量の排気ガスがNO_x触媒20に流入するのを許容した上で、NO_x触媒20に所定量のSO_xが吸収された時に、NO_x触媒20に対してSO_x放出処理を実行してSO_xを放出し、NO_x触媒20をSO_x被毒から回復するようにしているが、第2の実施の形態では、NO_x触媒20

にSO_xを流入させないようにして、NO_x触媒20のSO_x被毒を完全に防止するものである。したがって、第2の実施の形態では、NO_x触媒20に対してSO_x放出処理は行わない。

【0084】次に、図6を参照して第2の実施の形態の排気浄化装置について説明する。第2の実施の形態では、ケーシング21の内部においてNO_x触媒（NO_x吸収剤）20の上流側にもSO_x吸収剤24が収容されている。つまり、SO_x吸収剤24は、排気切替弁（排気経路切替手段）28の下流であってNO_x触媒（NO_x吸収剤）20の上流に配置されている。ここで、この第2の実施の形態では、SO_x吸収剤17、24をそれぞれ、第1のSO_x吸収剤17、第2のSO_x吸収剤24と区別して呼ぶこととする。

【0085】第1のSO_x吸収剤17は前述第1の実施の形態のSO_x吸収剤17と同じものであり、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにSO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xを放出するSO_x吸収剤である。したがって、第1の実施の形態のときと同じ条件による再生処理によって、第1のSO_x吸収剤17に吸収されたSO_xを放出することができる。

【0086】これに対して、第2のSO_x吸収剤24は、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにはSO_xを吸収するが、流入する排気ガスの酸素濃度が低くなくても吸収したSO_xを放出しにくい性質を備えたSO_x吸収剤が使用されている。

【0087】第2のSO_x吸収剤24を設けた主な目的は、第1のSO_x吸収剤17に対する再生処理時に、SO_x濃度の高い再生排気が排気切替弁28を漏洩してNO_x触媒20に向かって流れたときに再生排気中のSO_xを吸蔵して、NO_x触媒20にSO_xが流れ込まないようにすることにある。

【0088】ところで、前記再生処理時に再生排気が排気切替弁28を漏洩するといっても、排気切替弁28の漏洩率が数%程度であるため漏洩する再生排気の量は極めて少なく、したがって、再生排気は第2のSO_x吸収剤24を極めて小さい空間速度（以下、SVと略す）で流れることになる。また、再生処理中、第2のSO_x吸収剤24は放熱により冷却される。したがって、第2のSO_x吸収剤24には、低SVで降温時に、空燃比がリッチ域で高濃度のS分を吸蔵する機能が要求される。

【0089】このような要求に応えるために、第2のSO_x吸収剤24としては、吸蔵剤のSO_x吸蔵力が強くSO_x吸蔵量の多いものとし、さらに、SO_xの放出性を抑制するために、Ptなどの貴金属の担持量を低下させたり、この貴金属の分散性を低下させたり、貴金属の代わりに卑金属を用いる。このように構成された第2のSO_x吸収剤24では、一度吸蔵されたSO_xは極めて脱離し難くなるので、再生処理は行わない。再生処理を行わ

なくても、再生排気の漏洩によるSOx量は微量であるので、第2のSOx吸収剤24の容量が小さくても、長期に亘ってその機能を十分に発揮し得る。

【0090】このように、この第2の実施の形態の排気浄化装置によれば、NOx触媒20に流入する排気ガスは、その前に必ず第2のSOx吸収剤24を流れるので、排気ガス中のSOxは第2のSOx吸収剤24に吸蔵され、しかも、一旦第2のSOx吸収剤24に吸収されたSOxは例えストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスが流入しても脱離することがないので、SOxがNOx触媒20に流れ込むことはない。したがって、NOx触媒20のSOx被毒を完全に防止することができる。

【0091】その他の構成については、前述第1の実施の形態の排気浄化装置と同じであるので、図6において同一態様部分に同一符号を付して説明を省略する。また、NOx浄化処理時及び第1のSOx吸収剤17の再生処理時における排気切替弁28の作動、排気ガスの流れ、第1のSOx吸収剤17の作用、NOx触媒20の作用についても第1の実施の形態と同じであるので、それらの説明は省略する。但し、前述したように、この第2の実施の形態では、NOx触媒20に対してSOx放出処理は行わない。

【0092】〔第3の実施の形態〕次に、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第3の実施の形態を図7から図9の図面を参照して説明する。この第3の実施の形態は前述した第2の実施の形態の変形例である。

【0093】第3の実施の形態の排気浄化装置においては、第1のSOx吸収剤17とNOx触媒20とが4つのポートを備えた排気切替弁（排気経路切替手段）50を介して接続されており、この排気切替弁50の弁体位置を切り替えて排気ガスの流れを切り替えることにより、排気ガスをNOx触媒20に順流で流したり逆流で流したり、あるいはNOx触媒20を迂回して流したりすることができるように構成されている。

【0094】詳述すると、エンジンの排気ポートに連結された排気マニホールド16には、第1のSOx吸収剤17を内蔵したケーシング18が接続されており、ケーシング18は排気管51を介して排気切替弁50の第1ポートに接続されている。排気切替弁50の第2ポートは排気ガスを大気に排出する排気管52に接続され、排気切替弁50の第3ポートはNOx触媒20及び第2のSOx吸収剤24を内蔵したケーシング21の入口21aに排気管53を介して接続され、排気切替弁50の第4ポートは排気管54を介してケーシング21の出口21bに接続されている。第2のSOx吸収剤24はケーシング21の入口21a側に内蔵され、NOx触媒20はケーシング21の出口21b側に内蔵されている。ここで、第1のSOx吸収剤17、NOx触媒20、第2のSOx吸収剤24は、前述した第2の実施の形態のものと全く同じである。

【0095】この排気切替弁50はアクチュエータ55に駆動されて弁体位置の切り替えが行われるようになっており、アクチュエータ55はECUにより制御される。排気切替弁50の弁体が図7に示すように位置しているとき、排気切替弁50は、排気管51と排気管53とを接続するとともに排気管52と排気管54とを接続し、この時、排気ガスは、排気マニホールド16→第1のSOx吸収剤17→排気管51→排気管53→第2のSOx吸収剤24→NOx触媒20→排気管54→排気管52の順に流れて、大気に放出される。このようにケーシング21の入口21aから出口21bに向かって流れる排気ガスの流れを以下の説明においては「順流」と称し、このときの排気切替弁50の弁体位置を「順流位置」と称す。

【0096】また、排気切替弁50の弁体が図8に示すように位置しているとき、排気切替弁50は、排気管51と排気管54とを接続するとともに排気管52と排気管53とを接続し、この時、排気ガスは、排気マニホールド16→第1のSOx吸収剤17→排気管51→排気管54→NOx触媒20→第2のSOx吸収剤24→排気管53→排気管52の順に流れて、大気に放出される。このようにケーシング21の出口21bから入口21aに向かって流れる排気ガスの流れを以下の説明においては「逆流」と称し、このときの排気切替弁50の弁体位置を「逆流位置」と称す。

【0097】このように、NOx触媒20における排気ガスの流れ方向を順流と逆流に切り替え可能にした場合、その使用法は種々考えられるが、その一つに、排気切替弁50からNOx触媒20までの流路長さの違いによる排気ガスの温度降下の大きさの相違を利用するものがある。NOx触媒20はNOx浄化に好適な温度域を有しており、NOx触媒20の温度が低過ぎても高過ぎてもNOx浄化率が悪くなる。一方、排気ガスがNOx触媒20に流入するまでの流路長さは、排気切替弁50を逆流位置にしたときの方が順流位置にしたときよりも長く、したがって、排気切替弁50を逆流位置にしたときの方が順流位置にしたときよりも、NOx触媒20に流入するまでの排気ガスの温度降下が大きい。そこで、排気ガス温度が高いときには排気ガスをNOx触媒20に逆流で流し、排気ガス温度が低いときには排気ガスをNOx触媒20に順流で流すことにより、NOx触媒20をNOx浄化に好適な温度域に保持するのである。

【0098】そして、この排気浄化装置では、第1のSOx吸収剤17に対する再生処理時には、排気切替弁50の弁体を図9に示すように位置させる。このときの排気切替弁50の弁体位置を以下の説明では「バイパス位置」と称す。このようにすると、排気切替弁50は排気管51と排気管52を短絡するので、第1のSOx吸収剤17から流出する再生排気は排気管51から排気管52へと流れて大気に放出される。つまり、排気ガスはN

NO_x触媒 20 を迂回して流れることになる。

【0099】ところで、排気切替弁 50 の弁体をバイパス位置にすると、排気管 51, 52 は排気管 53 及び排気管 54 にも連通するようになるが、排気管 53 と排気管 54 は第 2 の SO_x吸収剤 24 及び NO_x触媒 20 を内蔵したケーシング 21 によって接続されているので、排気管 53, 54 を流れるガスにとっては大きな抵抗となり、再生排気の殆どは抵抗の少ない排気管 52 の方に流れるはずである。しかしながら、排気管 51 に連通状態にある排気管 53, 54 にも微量ではあるが再生排気の流れがあり、再生排気の流れ込む場合には、ケーシング 21 までの流路長さの短い排気管 53 に流れ易い。そこで、排気管 53 に連結されているケーシング 21 の入口 21 a 側に第 2 の SO_x吸収剤 24 を設け、再生排気が入流した場合にも再生排気中の SO_xをこの第 2 の SO_x吸収剤 24 で吸収し、NO_x触媒 20 に SO_xを流入させないようにすることにより、NO_x触媒 20 の SO_x被毒を完全に防止する。尚、この第 3 の実施の形態においては、排気管 52 がバイパス通路を構成する。

【0100】〔第 4 の実施の形態〕次に、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第 4 の実施の形態を図 10 の図面を参照して説明する。この第 4 の実施の形態と前述した第 3 の実施の形態との構成上の相違点は次の通りである。

【0101】排気管 54 の途中には、第 3 の SO_x吸収剤 61 と H₂C 吸着剤 62 を内蔵したケーシング 60 が設けられており、排気管 54 は、ケーシング 21 の出口 21 b とケーシング 60 の入口 60 a を接続する排気管 54 A と、ケーシング 60 の出口 60 b と排気切替弁 50 の第 4 ポートを接続する排気管 54 B から構成されている。第 3 の SO_x吸収剤 61 はケーシング 60 の出口 60 b 側に内蔵され、H₂C 吸着剤 62 はケーシング 60 の入口 60 a 側に内蔵されている。

【0102】第 3 の SO_x吸収剤 61 は第 2 の SO_x吸収剤 24 と同じ SO_x吸収剤からなる。H₂C 吸着剤 62 は、H₂C 吸着剤 62 の温度が所定温度（以下、この温度を H₂C 脱離温度と称す）以下のときに炭化水素（H₂C）を吸着し、前記 H₂C 脱離温度を越えると吸着した H₂C を脱離する性質を有するものであり、例えばゼオライトなどの多孔体で構成されている。

【0103】一般に、エンジンの始動時には排気ガス温度が低く、NO_x触媒 20 が活性温度に達していないので、排気ガスを NO_x触媒 20 に流しても浄化されず、そのため、排気ガス中の H₂C が大気に放出される虞れがある。そこで、この排気浄化装置では、NO_x触媒 20 が活性温度に達するまでは、H₂C 吸着剤 62 によって排気ガス中の H₂C を吸着し、大気への H₂C 放出を防止するのである。

【0104】そのために、第 4 の実施の形態において

は、排気切替弁 50 の弁体を次のように切替制御する。排気ガス温度が H₂C 脱離温度以下の時には、排気切替弁 50 の弁体を図 10 に示すように順流位置にして、排気ガスを、排気マニホールド 16 → 第 1 の SO_x吸収剤 17 → 排気管 51 → 排気管 53 → 第 2 の SO_x吸収剤 24 → NO_x触媒 20 → 排気管 54 A → H₂C 吸着剤 62 → 第 3 の SO_x吸収剤 61 → 排気管 54 B → 排気管 52 の順に流す。この時には、NO_x触媒 20 は活性温度に達していないので、排気ガスは殆ど浄化されずに NO_x触媒 20 を通過する。その後、排気ガスは H₂C 吸着剤 62 を通過するが、その際に排気ガス中の H₂C が H₂C 吸着剤 61 に吸着されるので、排気ガス中の H₂C を大気に放出するのを防止することができる。

【0105】次に、排気ガス温度が H₂C 脱離温度を超えた時には、排気切替弁 50 の弁体を逆流位置にして、排気ガスを、排気マニホールド 16 → 第 1 の SO_x吸収剤 17 → 排気管 51 → 排気管 54 B → 第 3 の SO_x吸収剤 61 → H₂C 吸着剤 62 → 排気管 54 A → NO_x触媒 20 → 第 2 の SO_x吸収剤 24 → 排気管 53 → 排気管 52 の順に流す。この時には、排気ガスが H₂C 吸着剤 61 を流れる際に H₂C 吸着剤 61 から H₂C が脱離し、脱離した H₂C が排気ガスと共に NO_x触媒 20 に流入する。そして、この時には NO_x触媒 20 も活性温度に達しており、H₂C 吸着剤 61 から脱離した H₂C も排気ガス中の NO_xとともに NO_x触媒 20 によって浄化される。

【0106】そして、この排気浄化装置においても、第 1 の SO_x吸収剤 17 に対する再生処理時には、第 3 の実施の形態の場合と同様に、排気切替弁 50 の弁体をバイパス位置にして排気管 51 と排気管 52 を短絡し、第 1 の SO_x吸収剤 17 から流出する再生排気を排気管 51 から排気管 52 へと流して大気に放出する。つまり、排気ガスは NO_x触媒 20 を迂回して流れることになる。

【0107】前述したように、排気切替弁 50 の弁体をバイパス位置にすると、排気管 51, 52 は排気管 53 及び排気管 54 にも連通するようになり、排気管 53, 54 にも微量ではあるが再生排気の流れがある。そして、この第 4 の実施の形態では、排気切替弁 50 からケーシング 20 の入口 21 a までの流路長さ、排気切替弁 50 からケーシング 60 の出口 60 b までの流路長さが殆ど同じであるので、再生排気は両方のケーシング 21, 60 に流れ込む可能性がある。そこで、この第 4 の実施の形態では、ケーシング 21 の入口 21 a 側に第 2 の SO_x吸収剤 24 を設けるだけでなく、排気管 54 B に連結されているケーシング 60 の出口 60 b 側にも第 3 の SO_x吸収剤 61 を設けて、再生排気が入流してきた場合にも再生排気中の SO_xを第 2 の SO_x吸収剤 24 あるいは第 3 の SO_x吸収剤 61 で吸収し、NO_x触媒 20 及び H₂C 吸着剤 62 に SO_xを流入させないようにすることにより、NO_x触媒 20 及び H₂C 吸着剤 62

のSO_x被毒を完全に防止する。尚、この第4の実施の形態においても、排気管52がバイパス通路を構成する。

【0108】〔他の実施の形態〕前述した各実施の形態では本発明をガソリンエンジンに適用した例で説明したが、本発明をディーゼルエンジンに適用することができることは勿論である。ディーゼルエンジンの場合は、燃焼室での燃焼が理論空燃比よりもはるかにリーン域で行われるので、通常の機関運転状態ではSO_x吸収剤17（第1のSO_x吸収剤17を含む、以下同様）およびNO_x触媒20に流入する排気ガスの空燃比は非常にリーンであり、SO_xおよびNO_xの吸収は行われるものの、SO_xおよびNO_xの放出が行われることは殆どない。

【0109】また、ガソリンエンジンの場合には、前述したように燃焼室3に供給する混合気を理論空燃比あるいはリッチ空燃比にすることによりSO_x吸収剤17およびNO_x触媒20に流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比あるいはリッチ空燃比にし、SO_x吸収剤17やNO_x触媒20に吸収されているSO_xやNO_xを放出させることができるが、ディーゼルエンジンの場合には、燃焼室に供給する混合気を理論空燃比あるいはリッチ空燃比にすると燃焼の際に煤が発生するなどの問題があり採用することはできない。

【0110】したがって、本発明をディーゼルエンジンに適用する場合、流入する排気ガスの空燃比を理論空燃比あるいはリッチ空燃比にするためには、機関出力を得るために燃料を燃焼するのとは別に、還元剤（例えば燃料である軽油）を排気ガス中に供給する必要がある。排気ガスへの還元剤の供給は、吸気行程や膨張行程や排気行程において気筒内に燃料を副噴射することによっても可能であるし、あるいは、SO_x吸収剤17の上流の排気通路内に還元剤を供給することによっても可能である。

【0111】尚、ディーゼルエンジンであっても排気再循環装置（所謂、EGR装置）を備えている場合には、排気再循環ガスを多量に燃焼室に導入することによって、排気ガスの空燃比を理論空燃比またはリッチ空燃比にすることが可能である。

【0112】

【発明の効果】本出願の第1の発明に係る内燃機関の排気浄化装置によれば、SO_x吸収剤と、NO_x吸収剤と、バイパス通路と、排気経路切替手段と、SO_x吸収剤再生手段と、NO_x吸収剤SO_x放出手段と、を備え、前記NO_x吸収剤SO_x放出手段によるNO_x吸収剤からのSO_x放出処理は、前記SO_x吸収剤再生手段によるSO_x吸収剤の再生処理終了後に実行されるようにしたこと

より、NO_x吸収剤のSO_x放出処理時にSO_x吸収剤からSO_xが脱離することがなく、NO_x触媒がSO_x被毒することがない。そして、NO_x吸収剤のSO_x放出処理が実効あるものとなる。

【0113】本出願の第2の発明に係る内燃機関の排気浄化装置によれば、第1のSO_x吸収剤と、NO_x吸収剤と、バイパス通路と、排気経路切替手段と、第2のSO_x吸収剤と、SO_x吸収剤再生手段と、を備えたことにより、NO_x吸収剤がSO_x被毒するのを確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第1の実施の形態の概略構成図である。

【図2】 基本燃料噴射時間のマップの一例を示す図である。

【図3】 機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図4】 吸蔵還元型NO_x触媒のNO_x吸放出作用を説明するための図である。

【図5】 前記第1の実施の形態におけるNO_x吸収剤に対するSO_x放出処理実行ルーチンである。

【図6】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第2の実施の形態における概略構成図である。

【図7】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第3の実施の形態において順流時の要部の構成図である。

【図8】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第3の実施の形態において逆流時の要部の構成図である。

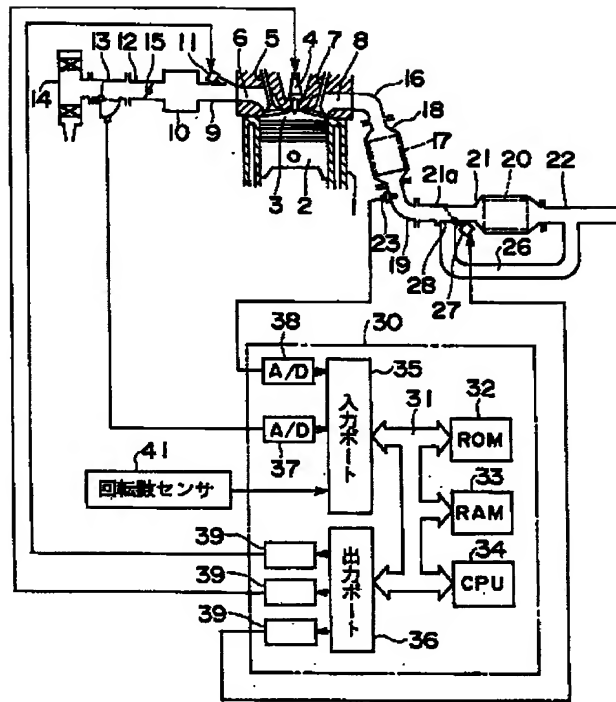
【図9】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第3の実施の形態においてバイパス時の要部の構成図である。

【図10】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の第4の実施の形態において順流時の要部の構成図である。

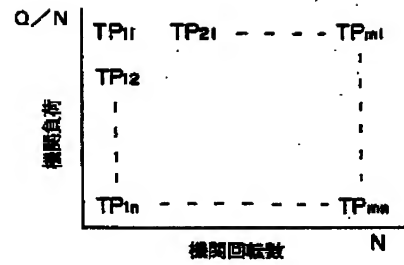
【符号の説明】

- 1 機関本体（内燃機関）
- 3 燃焼室
- 4 点火栓
- 11 燃料噴射弁
- 16, 19, 22, 51, 52, 53, 54, 54A, 54B 排気管（排気通路）
- 17 SO_x吸収剤、第1のSO_x吸収剤
- 20 NO_x触媒（NO_x吸収剤）
- 24 第2のSO_x吸収剤
- 26 バイパス管（バイパス通路）
- 28, 50 排気切替弁（排気経路切替手段）
- 30 ECU
- 52 排気管（バイパス通路）

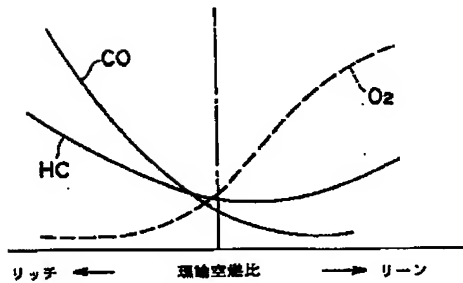
【図 1】



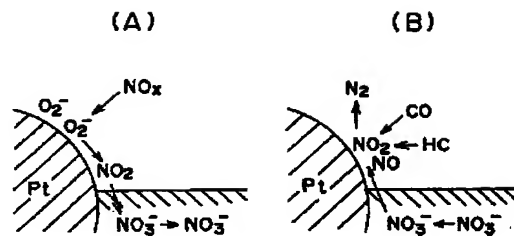
【図 2】



【図 3】

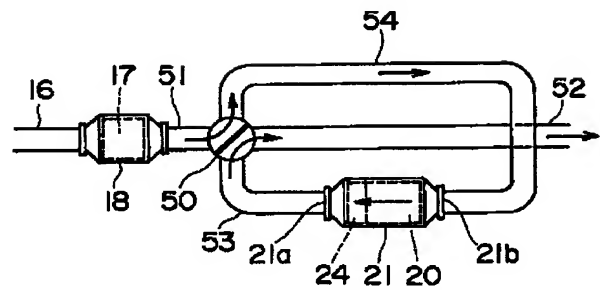
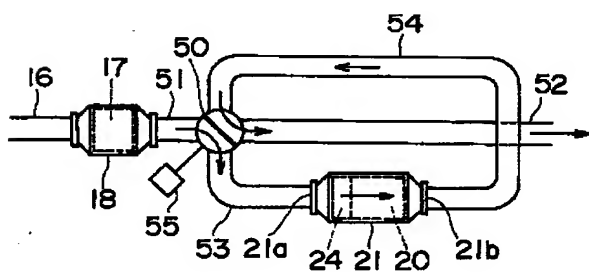


【図 4】

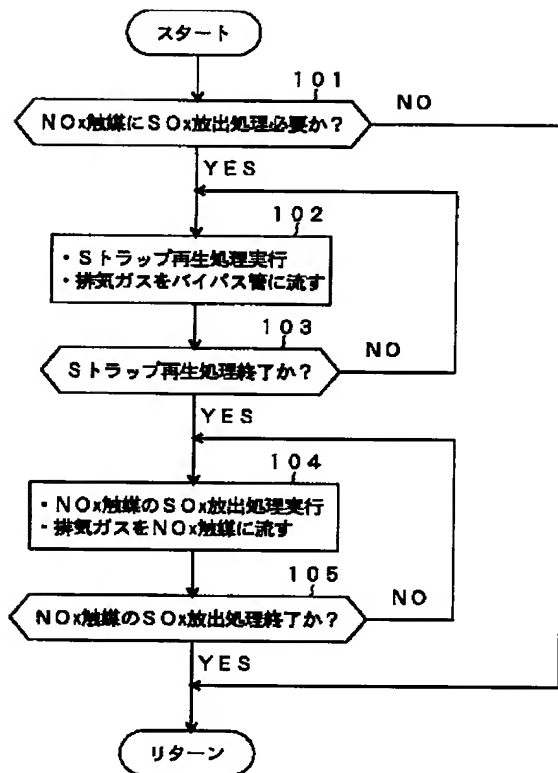


【図 8】

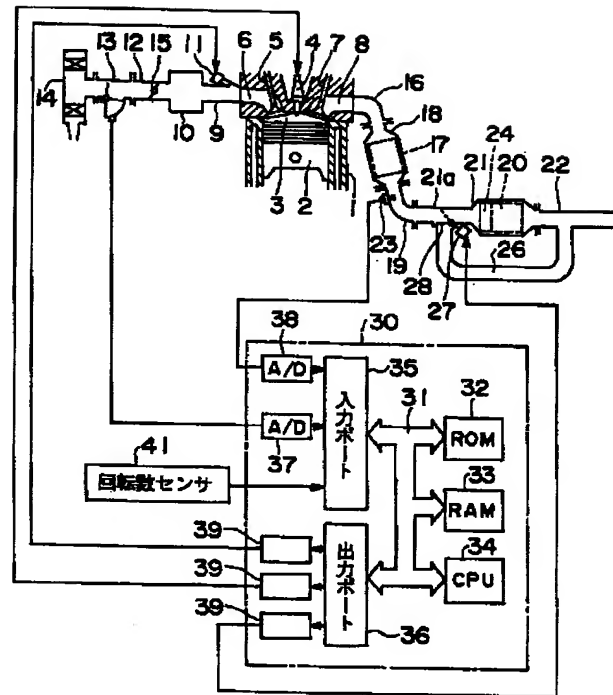
【図 7】



【図 5】

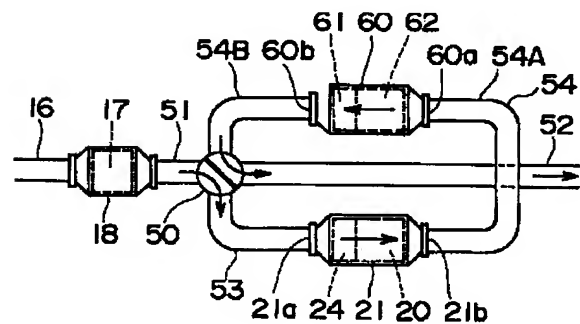
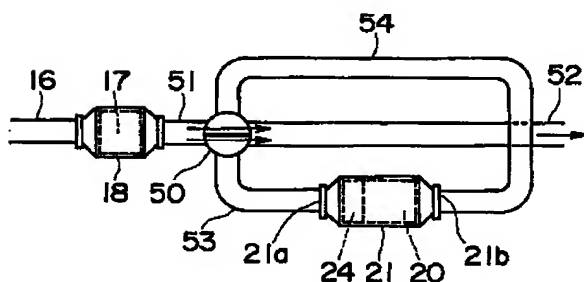


【図 6】



【図 10】

【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F 0 1 N 3/24

3/28

3 0 1

F 0 2 D 9/04

41/04

3 0 5

41/14

3 1 0

F I

F 0 1 N 3/24

3/28

E

3 0 1 C

F 0 2 D 9/04

41/04

E

3 0 5 A

41/14

3 1 0 A

テームコード (参考)

F ターム(参考) 3G065 AA01 AA04 CA12 CA27 EA01
EA02 EA03 EA04 EA05 EA08
EA09 EA10 FA03 GA05 GA08
GA10 KA33
3G091 AA02 AA11 AA12 AA13 AA17
AA18 AA23 AA28 AB06 AB08
AB09 AB10 BA03 BA04 BA11
BA14 BA15 BA20 BA32 BA33
CA12 CA13 CA26 CB02 CB03
DA01 DA02 DA03 DA04 DA08
DB10 DB13 EA01 EA05 EA17
EA30 EA33 FA02 FA04 FA08
FA09 FA12 FA13 FA14 FA17
FA18 FA19 FB02 FB03 FB10
FB11 FB12 FC02 FC07 FC08
GB01X GB01Y GB02W GB02Y
GB03W GB03Y GB04W GB04Y
GB05W GB05Y GB06W GB06Y
GB09Y GB10X GB10Y GB16X
HA18 HA20 HA36 HA37 HB03
HB05
3G301 HA01 HA02 HA04 HA06 HA13
HA15 HA18 JA15 JA21 JA25
JA26 JA33 JB09 KA01 KA06
KA07 KA08 KA09 KA12 KA16
KA21 KA23 KB02 KB03 KB04
LB02 MA01 MA11 MA12 MA18
NA08 NA09 NE01 NE02 NE06
NE07 NE13 NE14 NE15 PA01B
PD01B PD11B PE01B PE03B